



**TUGAS AKHIR - TL141584**

# **EFEK MINYAK TUMBUHAN TERHADAP SIFAT MEKANIK DAN TERMAL POLIESTER TAK- JENUH/MINYAK TUMBUHAN SEBAGAI RESIN BIOPOLIMER YANG RAMAH LINGKUNGAN**

**MOCH. KHABIBI AL BISTHOMI**  
**NRP 2710 100 022**

**Dosen Pembimbing**  
**Dr.Eng Hosta Ardhyanta, S.T., M.Sc.**  
**Sigit Triwicaksono, S.Si, M.Si, PhD**

**DEPARTEMEN TEKNIK MATERIAL**  
**Fakultas Teknologi Industri**  
**Institut Teknologi Sepuluh Nopember**  
**Surabaya 2017**

*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*



**FINAL PROJECT - TL141584**

**EFFECTS OF PLANT OIL TO MECHANICAL  
PROPERTIES AND THERMAL POLYESTER  
UNDERFUL / PLANT OIL AS RESIN  
BIOPOLIMER ENVIRONMENTAL FRIENDLY**

**MOCH. KHABIBI AL BISTHOMI**  
**NRP 2710 100 022**

**Advisors**

**Dr.Eng Hosta Ardhyanta, S.T., M.Sc.**  
**Sigit Triwicaksono, S.Si, M.Si, PhD**

**MATERIALS ENGINEERING DEPARTMENT**  
**Faculty of Industrial Technology**  
**Institut Teknologi Sepuluh Nopember**  
**Surabaya 2017**

*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*

**EFEK MINYAK TUMBUHAN TERHADAP SIFAT  
MEKANIK DAN TERMAL POLIESTER TAK-  
JENUH/MINYAK TUMBUHAN SEBAGAI RESIN  
BIOPOLIMER YANG RAMAH LINGKUNGAN**

**TUGAS AKHIR**

Diajukan Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar  
Sarjana Teknik  
Pada  
Bidang Studi Material Inovatif  
Program Studi S-1 Departemen Teknik Material  
Fakultas Teknologi Industri  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh :

**MOCH. KHABIBI AL BISTHOMI**  
NRP. 2710 100 022

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

1. Dr. Eng Hosta Ardhyanta, S.T., M.Sc. .... (Pembimbing I)

2. Sigit Triwicaksono, S.Si, M.Si, PhD ..... (Pembimbing II)



*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*

# **EFEK MINYAK TUMBUHAN TERHADAP SIFAT MEKANIK DAN TERMAL POLIESTER TAK JENUH/MINYAK TUMBUHAN SEBAGAI RESIN BIOPOLIMER YANG RAMAH LINGKUNGAN**

**Nama Mahasiswa** : Moch. Khabibi Al Bisthomi  
**NRP** : 2710 100 022  
**Departemen** : Teknik Material  
**Dosen Pembimbing** : Dr.Eng Hosta Ardhyanta, S.T.,M.Sc.  
Sigit Triwicaksono, S.Si, M.Si, PhD

## **ABSTRAK**

*Poliester adalah jenis polimer thermoset yang terbuat dari reaksi polimerisasi antara asam dikarboksilat dengan glikol. Polimer dilarutkan dalam monomer reaktif seperti styrene untuk menghasilkan cairan dengan viskositas rendah. Ketika mengering, monomer bereaksi dengan ikatan tak jenuh pada polimer dan berubah menjadi struktur termoset padat, Penelitian ini dilakukan untuk mengembangkan material polimer yang ramah lingkungan dan memiliki sifat mekanik dan stabilitas termal yang baik Produk polimer ini menggunakan bahan dasar poliester dengan pengisi minyak tumbuhan dari pohon jarak diperoleh dari tumbuhan jarak yang banyak tumbuh di sekitar masyarakat memberi nilai lebih karena ketersediaanya yang tak terbatas. Modifikasi poliester dan minyak tumbuhan jarak dalam penelitian ini akan dilakukan dengan cara pencampuran dan pengadukan dengan komposisi minyak tumbuhan jarak 0,2,4,6, dan 8%. Untuk katalis yang digunakan adalah Metyl Etyl Keton Peroksida (MEKPO) sebanyak 4%. Dan hasilnya akan di teliti dengan Metode Scanning electron microscope (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), thermogravi metric analysis (TGA), uji hardness dan uji tarik. Pengujian sifat kekerasan menunjukkan penurunan nilai kekerasan hingga 11,40% dengan biopolimer poliester pengisi minyak jarak dari poliester murni yang memiliki nilai kekerasan 79,33 HD. Pengujian*

*kekuatan tarik menunjukkan peningkatan kekuatan tarik dengan variasi biopolimer poliester pengisi minyak jarak dengan kekuatan tarik sebesar 26,52 MPa. Pengujian stabilitas temperatur menunjukkan penurunan stabilitas temperature  $T_5$  poliester murni hingga 31,25% dengan variasi biopolimer poliester pengisi minyak jarak yang memiliki nilai stabilitas temperatur  $T_5$  242 °C.*

***Kata kunci : poliester, biopolimer, minyak tumbuhan, sifat mekanik, sifat termal.***



# **EFFECTS OF PLANT OIL TO MECHANICAL PROPERTIES AND THERMAL POLYESTER UNDER QUALITY / PLANT OIL AS RESIN BIOPOLIMER ENVIRONMENTAL FRIENDLY**

**Name** : Moch. Khabibi Al Bisthomi  
**NRP** : 2710 100 022  
**Department** : Materials Engineering  
**Advisors** : Dr.Eng Hosta Ardhyananta, S.T., M.Sc.  
Sigit Triwicaksono, S.Si, M.Si, PhD.

## **ABSTRACT**

*Polyester is a type of thermoset polymer made from the polymerization reaction between dicarboxylic acids and glycols. The polymer is dissolved in a reactive monomer such as styrene to produce a liquid with a low viscosity. When it dries, the monomer reacts with unsaturated bonds to the polymer and turns into a solid thermoset structure. This research was conducted to develop an environmentally friendly polymeric material and has good mechanical properties and thermal stability. This polymer product uses a polyester base material with a plant oil filler from a tree the distance obtained from the plants that grow a lot of distance around the community give more value because of unlimited availability. The modification of polyester and castor oil in this research will be done by mixing and stirring with the composition of vegetable oil of distance of 0.2, 4, 6, and 8%. For the catalyst used is Metyl Etyl Ketone Peroxide (MEKPO) as much as 4%. The results will be meticulously scanned electron microscope (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), hardness test and tensile test. Tests of hardness properties showed a decrease in hardness value up to 11.40% with a castor oil polyester castor biopolymer of pure polyester having a hardness value of 79.33 HD. Tensile strength test showed an increase of tensile strength with variation of polyester castor oil biopolymer with tensile*

*strength 26,52 MPa. Temperature stability testing showed a decrease in the temperature stability of T5 of pure polyester up to 31.25% with variation of polyester castor oil biopolymer having temperature stability value T5 242 OC.*

**Keywords :** *polyester, biopolymer, plant oil, mechanical properties, thermal properties.*

## KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadiran Allah SWT atas rahmat, taufiq, hidayah dan inayah-Nya sehingga dapat menyelesaikan Laporan Tugas Akhir yang berjudul **“Efek minyak tumbuhan terhdap sifat mekanik dan termal poliester tak-jenuh/minyak tumbuhan sebagai resin biopolimer yang ramah lingkungan”**. Adapun laporan ini disusun dan diajukan untuk memenuhi sebagian persyaratan studi di Departemen Teknik Material FTI – Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS), Surabaya.

Penyusun mengucapkan banyak terima kasih kepada:

1. Tuhan Yang Maha Esa atas berkat dan karuniaNya dari awal memulai perkuliahan di ITS hingga penulis mampu menyelesaikan tugas akhir.
2. Kedua orang tua dan keluarga atas semua doa, dukungan moril dan materiil, pengertian dan cinta yang telah diberikan selama ini
3. Bapak Dr. Eng. Hosta Ardhyananta, S.T, M.Sc selaku dosen pembimbing tugas akhir yang telah memberikan bekal yang sangat bermanfaat.
4. Bapak SigitTriwicaksono, S.Si, M.Si, PhD selaku dosen *co-pembimbing* yang senantiasa memberikan bimbingan dan arahan
5. Bapak Budi Agung Kurniawan, ST, MSc selaku dosen wali yang senantiasa menyemangati
6. Bapak Dr. Agung Purniawan, S.T., M.Eng. selaku Ketua Departemen Teknik Material FTI – ITS.
7. Dosen Tim Penguji Seminar dan Sidang Tugas Akhir.
8. Seluruh dosen dan karyawan Jurusan Teknik Material FTI-ITS.
9. Dan seluruh pihak yang telah memberikan partisipasi atas penulisan tugas akhir ini.
10. Keluarga HMMT dan MT12 yang selalu membantu selama masa perkuliahan.

11. Olga leonev selaku teman seperjuangan selama Tugas Akhir
12. Adik-adik tingkatku selaku teman seperjuangan di Laboratorium Inovatif.
13. Keluarga SC/PSDM 2010/2011 atas semua pembelajaran tentang perjuangan yang diberikan.

Penulis berharap laporan tugas akhir ini mampu membantu pengembangan biopolymer dengan memanfaatkan bahan alam di Indonesia. Penyusun menyadari adanya keterbatasan di dalam penyusunan laporan ini. Besar harapan penyusun akan saran, dan kritik yang sifatnya membangun. Penulis berharap tugas akhir ini bermanfaat bagi seluruh pihak yang membaca.

Surabaya, Juli 2017

Penulis

## DAFTAR ISI

<b>HALAMAN JUDUL .....</b>	<b>i</b>
<b>LEMBAR PENGESAHAN.....</b>	<b>v</b>
<b>ABSTRAK .....</b>	<b>vii</b>
<b>KATA PENGANTAR.....</b>	<b>xi</b>
<b>DAFTAR ISI.....</b>	<b>xiii</b>
<b>DAFTAR GAMBAR.....</b>	<b>xv</b>
<b>DAFTAR TABEL.....</b>	<b>xvii</b>

### **BAB I PENDAHULUAN**

1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	2
1.3 Batasan Masalah .....	2
1.4 Tujuan Penelitian .....	2
1.5 Manfaat Penelitian .....	2

### **BAB II TINJAUAN PUSTAKA**

2.1 Polimer .....	3
2.2 Unsaturated poliester Resin .....	5
2.3 Minyak jarak.....	7
2.4 Minyak Nabati .....	9
2.4 Penelitian terdahulu .....	10

### **BAB III METODOLOGI PENELITIAN**

3.1 Diagram Alir Penelitian .....	15
3.2 Bahan Penelitian .....	17
3.3 Peralatan Penelitian .....	18
3.4 Variabel Penelitian .....	20
3.5 Prosedur Penelitian .....	20
3.6 Pengujian .....	21
3.7 Rancangan Penelitian.....	28

### **BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN**

4.1 Efek Minyak tumbuhan terhadap Struktur Ikatan Poliester dengan Analisa FTIR .....	31
4.2 Analisa Morfologi Biopolimer Poliester. ....	33

4.3 Efek minyak tumbuhan terhadap Sifat Kekerasan Poliester.....	35
4.4 Efek minyakTummbuhan terhadap Kesetabilan Termal Poliester.....	36
4.5 Efek minyak tumbuhan terhadap Sifat Kekuatan Tarik Maksimum Terhadap Poliester..	40
<b>BAB V KESIMPULAN DAN SARAN</b>	
5.1 Kesimpulan.....	43
5.2 Saran.....	43
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>44</b>
<b>BIODATA PENULIS .....</b>	<b>xix</b>

## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar 2.1</b>	Struktur Kimia Resin Poliester .....	6
<b>Gambar 2.2</b>	Struktur kimia asam risinoleat .....	8
<b>Gambar 2.3</b>	Struktur Molekul Trigliserida .....	9
<b>Gambar 2.4</b>	Spektrum FT-IR (a) Minyak jarak (b) Minyak jarak <i>Pentaerythritol Alcoholysis Product</i> (COPER) (c) Minyak jarak <i>Pentaerythritol Glyceride Maleates</i> (COPERMA) .....	11
<b>Gambar 2.5</b>	Kurva <i>Thermogravimetric Analysis</i> dari Neat UPR dan UPR/COPERMA .....	12
<b>Gambar 2.4</b>	Grafik batang kekuatan tarik terhadap presentase COPERMA .....	13
<b>Gambar 3.1</b>	Diagram Alir Penelitian .....	16
<b>Gambar 3.2</b>	Resin Poliester dan MEKPO.. .....	17
<b>Gambar 3.3</b>	Minyak tumbuhan (minyak jarak) .....	18
<b>Gambar 3.4</b>	cetakan Spesimen .....	18
<b>Gambar 3.5</b>	Timbanga digital.....	19
<b>Gambar 3.6</b>	cetakan aluminium .....	19
<b>Gambar 3.7</b>	Penganduk .....	19
<b>Gambar 3.8</b>	Instrumen <i>Thermogravimetric Analysis</i> (TGA) ..	21
<b>Gambar 3.9</b>	Alat Durometer Shore D .....	22
<b>Gambar 3.10</b>	Dimensi Spesimen Uji Tarik (ASTM D 638) .....	23
<b>Gambar 3.11</b>	Kurva Tegangan Regangan (ASTM D 638) .....	24
<b>Gambar 3.12</b>	Skema alat spektroskopi FTIR .....	25
<b>Gambar 3.13</b>	Diagram skematik cara kerja SEM .....	28
<b>Gambar 3.14</b>	Proses pelapisan sampel menggunakan autofine-coater JFC-1100 .....	28
<b>Gambar 4.1</b>	Spektrum FTIR biopolimer poliester.....	32
<b>Gambar 4.2</b>	Mikrograf SEM Biopolimer Poliester perbesaran 5000x .....	35
<b>Gambar 4.3</b>	Pengaruh penambahan minyak tumbuhan (minyak jarak) sifat kekerasan poliester .....	36
<b>Gambar 4.4</b>	Kurva <i>Thermogravimetric Analysis</i> (TGA) dari Variasi Komposisi Biopolimer poliester .....	38

<b>Gambar 4.5</b>	Kurva Derivative Thermogravimetric (DTG) dari Variasi Komposisi biopolymer poliester .....	39
<b>Gambar 4.6</b>	Efek minyak tumbuhan terhadap Sifat Kekuatan Tarik poliester .....	41



## DAFTAR TABEL

<b>Tabel 2.1</b>	Spesifikasi UPR Yukalac 157® BTQN-EX .....	5
<b>Tabel 3.1</b>	Kriteria Dimensi Spesimen Uji Tarik .....	23
<b>Tabel 3.2</b>	Rancangan Penelitian .....	28
<b>Tabel 4.1</b>	T5 dan Tmaks dari Polimer poliester .....	39

*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*

# **BAB I**

## **PENDAHULUAN**

### **1.1 Latar Belakang**

Menipisnya sumber daya bahan bakar fosil dan isu-isu lingkungan telah memicu pencarian bahan baku terbarukan dan pembangunan berkelanjutan. Beberapa bahan bio terbarukan seperti pati, protein, minyak tumbuhan, dan gula telah banyak dipakai sebagai bahan baku potensial. Minyak tumbuhan menjadi salah satu yang paling menarik sumber daya terbarukan untuk peneliti akademis dan industri karena ketersediaannya universal, biodegradasi yang melekat dan harga murah.

Minyak tumbuhan merupakan minyak dari tumbuhan yang didapat dengan cara mengekstrak, minyak tumbuhan digunakan di masyarakat sehari-hari untuk memasak, alat kecantikan dan lain-lain. Jumlahnya yang tidak terbatas dan dapat diperbaharui akan sangat berguna bila dikembangkan lebih lanjut. Penambahan minyak tumbuhan untuk memperbaiki sifat dari poliester dan juga menambah volume dari poliester. Dan juga banyak sekali jenis dari minyak tumbuhan yang beredar luas di masyarakat.

Poliester merupakan bahan yang sangat bermanfaat dalam dunia teknik, khususnya dalam industri konstruksi. Poliester sebagai bahan konstruksi bangunan dapat digunakan baik berdiri sendiri, misalnya sebagai pelapis, dan cat maupun bergabung dengan bahan lain. Untuk aplikasi struktur yang memerlukan kekuatan dan ketegaran, diperlukan perbaikan sifat mekanik poliester agar memenuhi syarat.

Pada penelitian ini dalam rangka memperbaiki sifat dari polyster dan juga meningkatkan nilai tambah jenis minyak tumbuhan dengan cara pencampuran dan pengadukan, mencari komposisi paling sempurna dari unsaturated poliester, mekpo, dan jenis minyak tumbuhan.

## **1.2 Rumusan Permasalahan**

Berdasarkan uraian latar belakang diatas, maka rumusan masalahnya adalah berikut :

1. Bagaimana pengaruh penambahan minyak tumbuhan terhadap kekuatan tarik poliester tak jenuh?
2. Bagaimana pengaruh penambahan minyak tumbuhan terhadap sifat thermal poliester tak jenuh?

## **1.3 Batasan Masalah**

1. Temperatur dan tekanan udara sekitar dianggap konstan
2. Proses pencampuran dianggap homogen

## **1.4 Tujuan**

Tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Menganalisis pengaruh penambahan komposisi minyak tumbuhan terhadap kekuatan Tarik poliester tak jenuh.
2. Menganalisis pengaruh penambahan komposisi minyak tumbuhan terhadap sifat thermal poliester tak jenuh.

## **1.5 Manfaat Penelitian**

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat sebagai berikut :

Penelitian ini bertujuan untuk menghasilkan komposit poliester yang mempunyai kekuatan Tarik dan kekuatan termal yang baik sehingga dapat digunakan untuk penelitian lain yang relevan.

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1 Polimer**

Polimer adalah kumpulan monomer yang panjangnya ratusan ribu dan memiliki berat molekul yang sangat tinggi. Polimer terdapat dua jenis yaitu termoplastik dan termoset. Polimer termoplastik adalah plastik yang memiliki sifat dapat berulang kali mencair dan dibentuk kembali dengan pemanasan. Tidak ada perubahan kimia yang terjadi selama deformasi. Termoplastik meleleh pada temperatur tertentu, melekat mengikuti perubahan temperatur dan mempunyai sifat dapat balik ke sifat aslinya yaitu kembali mengeras bila didinginkan. Termoplastik umumnya mempunyai kekuatan yang lebih tinggi, pengolahan yang mudah dan kemampuan beradaptasi dengan desain yang kompleks daripada termoset. Contoh dari termoplastik yaitu *Polyamide (PI)*, *Polysulfone (PP)*, *Polyethylene (PE)* dll. Polimer termoset tidak dapat mengikuti perubahan temperatur (*irreversibel*). Bila sekali pengerasan terjadi maka bahan tidak dapat dilunakkan kembali. Pemanasan yang tinggi tidak akan melunakkan termoset melainkan akan membentuk arang dan terurai karena sifatnya yang demikian. Plastik jenis termoset tidak begitu menarik dalam proses daur ulang karena selain sulit penanganannya juga volumenya jauh lebih sedikit (sekitar 10%) dari volume jenis plastik termoplastik. Contoh dari termoset yaitu *epoxi*, *poliester*, *plenol* dll (Mangonon, 1999).

Berdasarkan sumbernya, polimer dapat dibagi menjadi polimer alam dan polimer sintetik. Polimer alam adalah polimer yang terjadi melalui proses alami. Polimer alam terdapat dua jenis, yaitu polimer alam anorganik seperti tanah liat, pasir, sol-gel, silika, dan siloksan. Jenis lainnya yaitu polimer alam organik seperti karet alam dan selulosa yang berasal dari tumbuhan, wol

dan sutera yang berasal dari hewan, serta asbes yang berasal dari mineral. Kemudian, polimer sintetik adalah polimer yang dibuat melalui reaksi kimia seperti karet fiber, nilon, poli ester, poli sterena, poli etilen.

Berdasarkan struktur rantainya, polimer dapat dibagi menjadi tiga jenis struktur, yaitu polimer rantai lurus, polimer bercabang, dan polimer jaringan. Polimer rantai lurus dapat ditemukan jika pengulangan kesatuan berulang itu lurus (seperti rantai) maka molekul-molekul polimer seringkali digambarkan sebagai molekul rantai atau rantai polimer. Kemudian polimer bercabang, yaitu polimer dengan beberapa rantai lurus atau bercabang dapat bergabung melalui sambungan silang membentuk polimer bersambung silang. Kemudian polimer jaringan yang ditemukan jika sambungan silang terjadi beberapa arah, maka terbentuk polimer sambung-silang tiga dimensi yang sering disebut polimer jaringan.

Berdasarkan sifat termal polimer dibagi menjadi dua jenis, yaitu polimer termoplastik dan polimer termoset. Polimer termoplastik mempunyai sifat fleksibel, dapat melunak bila dipanaskan dan kaku (mengeras) bila didinginkan. Contoh : poli etilen (PE), poli propilen (PP), poli vinil klorida (PVC), nilon, dan poli ester. Kemudian polimer termoset merupakan polimer yang mempunyai berat molekul yang tinggi, tidak melunak, dan sukar larut. Contoh : poli metan sebagai bahan pengemas dan melamin formaldehida (formika).

Berdasarkan komposisinya polimer terdiri dari dua jenis, yaitu homopolimer dan heteropolimer (kopolimer). Homopolimer merupakan polimer yang disusun oleh satu jenis monomer dan merupakan polimer yang paling sederhana. Kemudian heteropolimer atau kopolimer merupakan polimer yang terbuat dari dua atau lebih monomer. Kopolimer ini terdapat tiga jenis, yaitu kopolimer acak, yaitu sejumlah kesatuan berulang yang berbeda tersusun secara acak rantai polimer. Kemudian kopolimer berselang-seling, yaitu beberapa kesatuan berulang yang berbeda berselang-seling dalam rantai polimer. Dan kopolimer cangkuk /

graf / temple, yaitu kelompok satu macam kesatuan berulang terangkai pada ruas polimer yang mengandung hanya satu macam kesatuan berulang (Charles dan E.Carraher Jr, 2003)

## 2.2 Unsaturated Poliester Resin (UPR)

Jenis UPR populernya sering disebut *poliester* saja. UPR berupa resin cair dengan viskositas yang relatif rendah, mengeras pada suhu kamar dengan penggunaan katalis tanpa menghasilkan gas sewaktu pengesetan seperti banyak resin termoset lainnya. Salah satu resin yang termasuk jenis UPR adalah resin *Yukalac 157® BQTN-EX Series*. Resin ini banyak dijual ditoko-toko kimia sehingga memungkinkan untuk mudah didapat. Juga rasio harganya yang rendah yang dapat dipertimbangkan dalam pemilihan bahan material komposit.

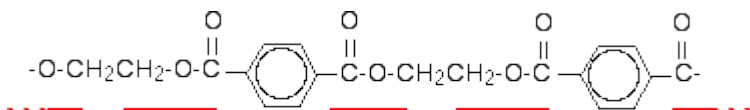
**Tabel 2.1** Spesifikasi UPR Yukalac 157® BTQN-EX

Item	Satuan	Nilai Tipikal	Catatan
Berat jenis	-	1,215	25 °C
Kekerasan	-	40	Barcol/GYZJ 934-1
Suhu Distorsi Panas	°C	70	-
Penyerapan Air	%	0,188	24 Jam
( Suhu Ruang)	%	0,466	7 Hari
Kekuatan Fleksural	Kg/mm <sup>2</sup>	9,4	-
Modulus Fleksural	Kg/mm <sup>2</sup>	300	-
Daya Rentang	Kg/mm <sup>2</sup>	5,5	-
Modulus Rentang	Kg/mm <sup>2</sup>	300	-
Elongasi	%	2,1	-

*Metyl Etyl Keton Peroksida (MEKPO)* yaitu bahan kimia yang dikenal dengan sebutan katalis. Katalis ini termasuk senyawa

polimer dengan bentuk cair, berwarna bening. Fungsi dari katalis adalah mempercepat proses pengeringan (*curing*) pada bahan matriks suatu komposit. Semakin banyak katalis yang dicampurkan pada cairan matriks akan mempercepat proses laju pengeringan, tetapi akibat mencampurkan katalis terlalu banyak adalah membuat komposit menjadi getas. Penggunaan katalis sebaiknya diatur berdasarkan kebutuhannya.

*Poliester* adalah suatu kategori polimer yang mengandung gugus fungsional ester dalam rantai utamanya. Meski terdapat banyak sekali poliester, istilah “poliester” merupakan bahan yang spesifik lebih sering merujuk pada polietilena tereftalat (PET). Gambar 2.1



Gambar 2.1 Struktur poliester (sambungan ester)

Poliester dibuat dengan sebuah reaksi yang melibatkan sebuah asam dengan dua gugus COOH, dan sebuah alkohol dengan dua gugus OH. Suatu asam dibasa (etilen glikol, propilen glikol, 1,3-butilen glikol, dietilen glikol, bisfenol dioksietil) bereaksi secara kondensasi dengan alkohol dihidrat (asam tak jenuh seperti anhidrida maleat, asam fumarat, atau asam jenuh seperti, asam adipat, anhidridftalat, asam isoftalat, anhidrid tetrakloroftalat) akan menghasilkan poliester, karena asam tak jenuh digunakan dengan berbagai cara sebagai bagian dari asam dibasa, yang menyebabkan terdapatnya ikatan tak jenuh dalam rantai utama polimer yang dihasilkan.

*Poliester* berasal dari reaksi poli-kondensasi antara asam dikarbositat dan diol. Temperatur transisi *poliester* adalah sekitar 70°C dan titik leleh adalah dikisaran 255-270°C. Kepadatan *poliester* adalah 1,39g/cc. Berikut beberapa sifat dari *poliester* antara lain :



1. Poliester memiliki kekuatan tarik yang sangat baik
2. Resistensi terhadap regangan, bahan kimia dan lumut
3. Memiliki ketahanan abrasi yang sangat baik
4. Perawatan yang mudah
5. Poliester memiliki sifat anti air dan cepat kering (Deopura, 2000)

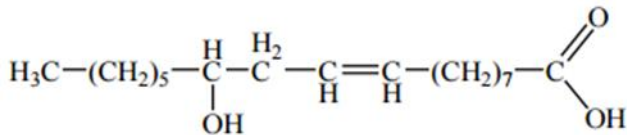
## 2.3 Minyak Jarak

Minyak jarak yang sering disebut sebagai minyak *ricinus* adalah cairan kental berwarna kuning pucat yang diperoleh dari biji tanaman jarak. Tanaman jarak (*Ricinus communis* Linn) termasuk dalam keluarga *Euphorbiaceae*, merupakan tanaman yang hidup di daerah tropis, dan dapat tumbuh pada ketinggian 0-800 m di atas permukaan laut. Tanaman jarak telah lama dikenal di Indonesia. Minyak jarak digunakan sebagai bahan dasar industri, pelarut, pelumas, pewarna, resin, pemlastis (*plasticizer*), furnis, tinta, adesif, laminating dan pelapis. Sebelum digunakan untuk berbagai macam keperluan, minyak jarak perlu diolah terlebih dahulu. Pengolahan ini meliputi dehidrasi, oksidasi hidrogenasi, sulfitasi, penyabuanan dan sebagainya. Pengolahan itu menyebabkan perubahan sifat fisika kimia minyak jarak (Ketaren, 2008).

Minyak jarak berwarna kuning pucat, tetapi setelah dilakukan proses *refining* dan *bleaching* warna tersebut hilang sehingga menjadi hampir tidak berwarna. Minyak jarak ini dapat disimpan dan tidak mudah menjadi busuk. Kelarutanya dalam alkohol relatif tinggi, begitu juga di dalam eter, kloroform, dan asam asetat glasial. Minyak jarak tidak larut dalam minyak mineral kecuali kalau dicampur dengan minyak tumbuhan lain. Minyak jarak hampir keseluruhan berada dalam bentuk trigliserida, terutama resinolein dengan asam risinoleat sebagai komponen asam lemaknya. Kandungan tokoferol yang relatif kecil (0,05%)

serta kandungan asam lemak esensial yang sangat rendah menyebabkan minyak jarak ini berbeda dengan minyak nabati lainnya (Weiss, 1983).

Asam risinoleat merupakan komposisi utama dari trigliserida minyak jarak yaitu asam lemak yang memiliki struktur seperti pada Gambar 2.4, struktur yang unik dibandingkan dengan asam lemak lainnya yaitu turunan asam oleat (C18:1) yang pada posisi  $\omega$ -7 memiliki gugus hidroksil serta mengandung ikatan  $\pi$  pada posisi  $\omega$ -9. Asam risinoleat (Asam 12-hidroksi-9-oktadekanoat) memiliki 18 atom karbon dengan 1 gugus hidroksi pada atom karbon ke 12 dan ikatan rangkap Cis antara atom karbon 9 dan 10. Berat molekul asam risinoleat 298,46 gr. Adanya asam lemak risinoleat pada castor oil memiliki sifat yang khusus. Minyak jarak memiliki bilangan hidroksi dan asetil yang tinggi dan bilangan iodin yang sebanding dengan minyak lain serta viskositas dan berat jenis yang tinggi (Abdul R, 2016).



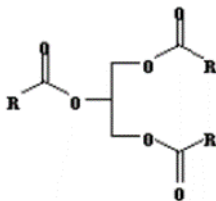
Gambar 2.2 Struktur kimia asam risinoleat (Abdul R, 2016)

Adanya gugus hidroksil ini menyebabkan asam risinoleat bersifat lebih polar dibandingkan dengan asam lemak lainnya. Minyak yang mengandung asam lemak hidroksil merupakan bahan yang sangat penting. Pada penggunaannya gugus hidroksil tidak jenuh ini sering diubah menjadi gugus fungsi reaktif lainnya. Minyak jarak bersifat sedikit beracun yang ditunjukkan oleh aktivitas pencakar yang ditimbulkannya bila dikonsumsi. Selain itu mengandung asam lemak esensialnya sangat rendah. Hal ini menyebabkan minyak jarak tidak dapat digunakan sebagai minyak makan dan bahan pangan (Ketaren, 2008 ).

## 2.4 Minyak Nabati

Secara umum, pengertian minyak nabati adalah cairan yang diambil atau diekstrak dari tumbuh-tumbuhan. Komponen utama penyusun minyak nabati adalah trigliserida asam lemak, yang mencapai 95%-b. Komponen lainnya adalah asam lemak bebas (*Free Fatty Acid* atau FFA), monogliserida, digliserida, fosfolipid, vitamin, dan mineral.

Trigliserida merupakan komponen minyak nabati yang terbesar. Trigliserida terlibat secara langsung dalam reaksi pembentukan ester alkil asam lemak, yang merupakan komponen utama dari biodiesel. Gambar 2.3 menunjukkan struktur molekul trigliserida. Secara struktur molekul, trigliserida merupakan trimester dari gliserol dengan asam-asam lemak.



**Gambar 2.3** Struktur molekul trigliserida (Abdul R, 2016)

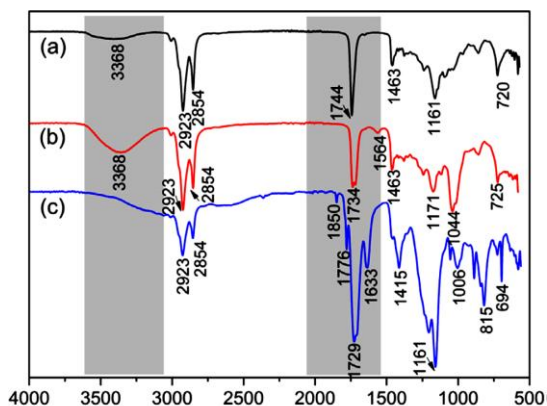
Komponen lain yang juga terdapat dalam minyak nabati adalah asam lemak bebas (FFA). Definisi asam lemak secara struktur molekul adalah asam karboksilat berat atom karbon 6 – 30. Asam lemak bebas adalah asam lemak yang terdapat dalam minyak nabati dan gugus karboksilatnya bebas, dalam pengertian tak terikat dalam bentuk ester, garam, dan lain-lain. Asam lemak bebas biasa terdapat dalam minyak nabati sebagai akibat proses hidrolisis trigliserida. Kandungan FFA yang berlebihan pada minyak dapat menghambat reaksi pembentukan ester alkil karena FFA dapat bereaksi dengan katalis reaksi tersebut (Abdul R, 2016).

## 2.5 Penelitian Terdahulu

Dalam penelitian Chengguo Liu, Jun Li, Wen Lei, Yonghong Zhou pada tahun 2014 mengembangkan *biobased unsaturated poliester resin* (UPR) dengan minyak jarak. UPR yang digunakan mengandung *styrene* 35% yang diperoleh dari Nanjing Feilong Composites Co.,Ltd Cina. Minyak jarak diperoleh dari Nanjing Chemical Reagent Co.,Ltd Cina. Benzoil peroksida digunakan sebagai inisiator dan butyl peroksi benzoate digunakan sebagai promotor yang diperoleh dari Shanghai Aladdin Chemistry Co.,Ltd Cina.

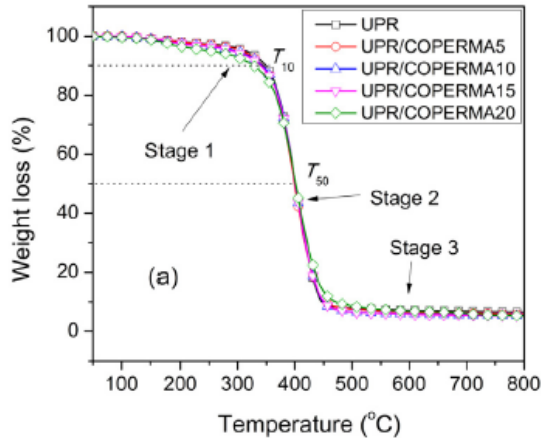
Preparasi dilakukan dengan mencampurkan UPR dan minyak jarak dengan presentase 0%, 5%, 10%, 15%, dan 20% menggunakan pengaduk mekanik. Campuran yang telah homogen didiamkan pada temperatur kamar selama 3 jam kemudian didalam oven 60°C selama 3 jam dan 80°C selama 1 jam.

Struktur kimia dari produk UPR/Minyak jarak dianalisa menggunakan FT-IR. Gambar 2.4 menunjukkan beberapa karakteristik puncak serapan dari minyak jarak, yaitu grup hidroksil pada cincin asam lemak pada gelombang 3368  $\text{cm}^{-1}$ , grup metil dan metilena pada gelombang 2925  $\text{cm}^{-1}$  dan 2854  $\text{cm}^{-1}$ , dan grup ester karbonil pada gelombang 1744  $\text{cm}^{-1}$ . Karakteristik puncak serapan dari Minyak jarak *Pentaerythritol Alcoholysis Product* (COPER) menunjukkan adanya grup hidroksil pada gelombang 3368  $\text{cm}^{-1}$ , grup metil dan metilena pada gelombang 2925  $\text{cm}^{-1}$  dan 2854  $\text{cm}^{-1}$ , dan grup ester karbonil pada gelombang 1734  $\text{cm}^{-1}$ . Pada spektrum Minyak jarak *Pentaerythritol Glyceride Maleates* (COPERMA) grup karboksil berada pada gelombang 1850  $\text{cm}^{-1}$  dan 1776  $\text{cm}^{-1}$ , grup ester karbonil pada gelombang 1729  $\text{cm}^{-1}$ , dan C=C pada gelombang 1633  $\text{cm}^{-1}$ .



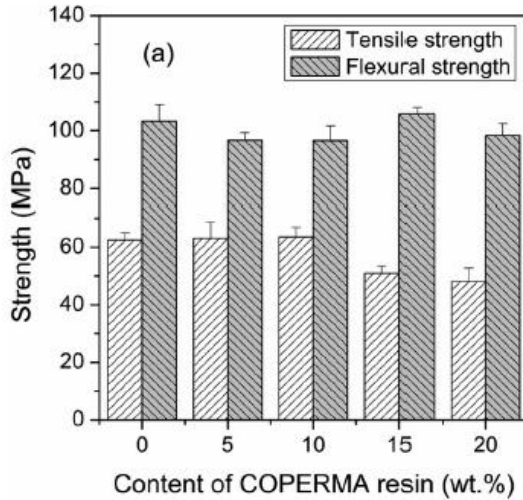
**Gambar 2.4** Spektrum FT-IR (a) Minyak jarak (b) Minyak jarak *Pentaerythritol Alcoholysis Product* (COPER) (c) Minyak jarak *Pentaerythritol Glyceride Maleates* (COPERMA) (Chengguo Liu et al, 2014)

Gambar 2.5 menunjukkan kurva *Thermogravimetric Analysis* (TGA) dan *Derivative Thermogravimetric* (DTG) dari UPR dan UPR/COPERMA. Kurva menunjukkan bahwa biomaterial memiliki kestabilan termal dalam atmosfer N<sub>2</sub> dibawah 150°C dan terdapat 3 tahap degradasi termal (Anjelkovic et al, 2005). Pada tahap pertama degradasi terjadi pada temperatur 150 °C - 230°C merupakan penguapan dan dekomposisi dari senyawa minyak yang tidak bereaksi pada sampel. Tahap kedua terjadi pada temperatur 320 °C - 450 °C merupakan degradasi tercepat dan dapat disimpulkan sebagai degradasi dari struktur *crosslink* polimer. Tahap ketiga terjadi pada temperature >450 °C yang merupakan degradasi akhir dari material polimer (Chengguo Liu et al, 2014).



**Gambar 2.5** Kurva *Thermogravimetric Analysis* dari *Neat* UPR dan UPR/COPERMA (Chengguo Liu, 2014)

Perubahan dari kekuatan tarik dan fleksural dari *Neat* UPR dan UPR/COPERMA ditunjukkan pada Gambar 2.6. Kekuatan tarik meningkat sampai pada presentase COPERMA 10% kemudian menurun dengan bertambahnya presentase COPERMA diatas 10%. Komparasi terhadap *neat* UPR menunjukan menurunnya kekuatan tarik sebesar 18,6% dan 23,0% pada UPR/COPERMA 15% dan UPR/COPERMA 20%. Namun tidak ditemukan tren perubahan nilai kekuatan fleksural pada UPR/COPERMA dari presentase 0% hingga 20%.



**Gambar 2.6** Grafik batang kekuatan tarik terhadap presentase COPERMA (Chengguo Liu et al, 2014)

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, peneliti menyimpulkan bahwa *biobased* UPR/COPERMA masih memiliki performa yang lemah dan tidak sebanding dengan *neat* UPR. Namun dapat digunakan untuk mengembangkan pengganti parsial dari polimer berbasis minyak bumi (Chengguo Liu et al, 2014)

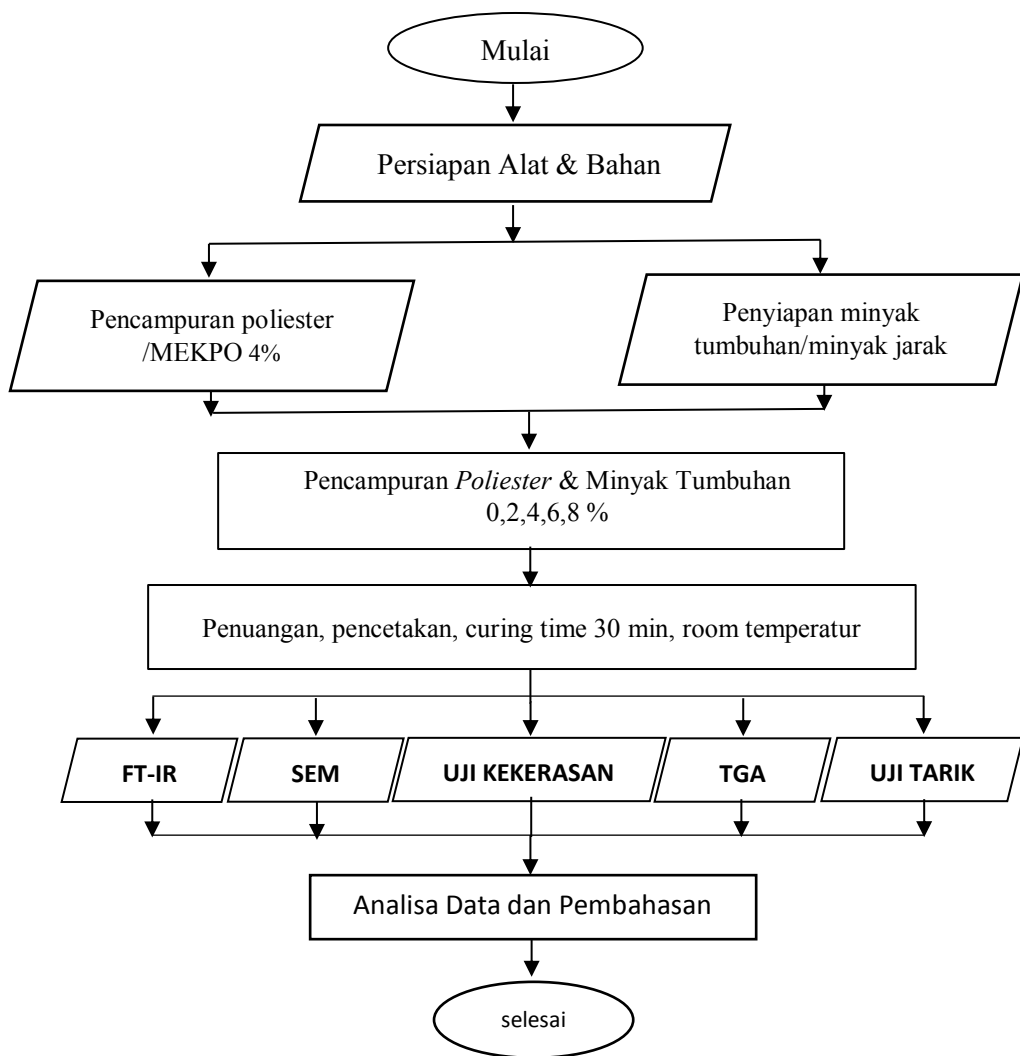
*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*



## **BAB III METODOLOGI**

### **3.1 Diagram Alir Penelitian**

Pada gambar 3.1 menunjukkan penelitian ini dimulai dari perencanaan dari Literatur, adalah sebuah rencana yang akan dilakukan setelah mempelajari referensi-referensi yang ada. Persiapan alat dan bahan, setelah memiliki rencana, siapkan alat-alat yang dibutuhkan untuk melakukan penelitian agar mendapatkan hasil yang optimal. Dalam Tahap ini juga dilakukan pemilihan jenis poliester yang akan digunakan dan menyiapkan minyak tumbuhan sebagai campuran. Setelah alat dan bahan siap dilanjutkan pada proses pencampuran minyak tumbuhan dan poliester, setelah dicampur dan dicetak, keduanya dapat dilihat hasilnya kemudian dilanjutkan dengan pengujian, pada proses pengujian ini dilakukan dengan Metode FT-IR(*fourier transform infra red*), adalah salah satu bentuk karakterisasi material yang melibatkan sinar Inframerah dimana prisma atau kisi digunakan untuk mendispersikan sinar inframerah melalui metode fourier transform. TGA(*thermogravi metric analysis*), adalah Teknik Analisa kuantitatif yang digunakan untuk mengetahui berat material. SEM(*Scanning electron microscope*). adalah Pemeriksaan dan analisis permukaan yaitu data yang diperoleh adalah data dari permukaan. Tarik, adalah memberi beban kontinyu pada benda uji sehingga didapat data perubahan panjang dan Kemudian lakukan Analisa data pada saat dilakukan pengujian dan dengan Metode uji satu persatu seperti diatas. Kelebihan, kekurangan, bahkan hambatan-hambatan yang dihadapi ketika melakukan pengujian dan hasil dari penelitian tersebut.



**Gambar 3.1** Diagram Alir Penelitian.

### 3.2 Bahan Penelitian

Dalam suatu penelitian diperlukan bahan untuk menunjang keberhasilan suatu penelitian tersebut. Bahan yang diperlukan dalam penelitian ini ditunjukkan oleh Gambar dibawah ini.

#### 1. Resin Poliester

Poliester + MEKPO 4%. yang digunakan pada penelitian ini adalah poliester yang diproduksi PT. Justus Kimiaraya seperti ditunjukan pada Gambar 3.2.



**Gambar 3.2** Resin Poliester dan MEKPO.

#### 2. Minyak Tumbuhan (minyak jarak)

Minyak tumbuhan yang ditambahkan dalam penelitian ini adalah minyak jarak yang banyak beredar dan di jual belikan dipasaran ber merk dagang Optima.



### **Gambar 3.3** Minyak tumbuhan (minyak jarak)

### **3.3 Peralatan Penelitian**

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Cetakan spesimen  
Cetakan digunakan untuk mencetak hasil biopolimer minyak tumbuhan dan poliester



**Gambar 3.4** cetakan Spesimen

2. Timbangan  
Digunakan untuk mengukur fraksi berat minyak tumbuhan dan poliester



**Gambar 3.5** Timbangan digital

3. Cetakan Aluminium  
cetakan Aluminium digunakan untuk tempat mencampur



**Gambar 3.6** cetakan aluminium

4. Pengaduk

Pengaduk digunakan untuk mengaduk poliester dengan minyak tumbuhan yang telah dicampurkan pada wadah aluminium



**Gambar 3.7** Pengaduk

5. Mesin Uji FTIR

Digunakan untuk mengetahui gugus fungsi pada sampel

6. Mesin Uji Tarik

Digunakan untuk mengetahui sifat mekanik sampel

7. Mesin Uji SEM

Digunakan untuk mengetahui morfologi dan ukuran partikel sampel

8. Mesin Uji Hardness

Digunakan untuk mengetahui kekerasan sampel

9. Mesin Uji TGA

Digunakan untuk mengetahui pengurangan massa terhadap temperature sampel

### 3.4 Variabel Penelitian

Variabel yang digunakan dalam penelitian ini adalah variasi fraksi masa minyak tumbuhan yaitu 0,2,4,6, dan 8 wt% Minyak tumbuhan (minyak jarak).

### 3.5 Prosedur Penelitian

Bahan komposit polimer yang digunakan pada penelitian ini adalah polymer jenis Unsaturated poliester. Bahan ini kemudian dicampurkan dengan minyak tumbuhan sebanyak 0,2,4,6, dan 8 wt%:

1. Kedua bahan disiapkan sebelum digunakan.
2. Bahan ditimbang sesuai dengan fraksi yang sudah ditentukan.
3. Bahan yang telah ditimbang lalu di-mixing dengan metoda manual stirrer sendok spatula.
4. Hasil mixing dituangkan pada cetakan aluminium.
5. Grinding sampel sampai grade 500 agar permukaannya rata
6. Pengujian sampel

### 3.6 Pengujian

1. Pengujian *Thermogravimetric Analysis* (TGA).

Pengujian dilakukan untuk mengetahui stabilitas termal dari hasil campuran biopolimer poliester. Pada prinsipnya metode ini mengukur berkurangnya massa material ketika dipanaskan dari temperatur kamar hingga temperatur tinggi. Alat TGA pada Gambar 3.8 dilengkapi dengan timbangan mikro di dalamnya sehingga secara otomatis berat sampel setiap saat bisa terekam dan ditampilkan dalam bentuk grafik. Pelaksanaan pengujian ini dilakukan dengan menempatkan sampel di atas meja putar yang ada di dalam mesin. Selanjutnya dilakukan pengisian data berat awal untuk masing – masing sampel ke dalam sistem komputer di

mana berat maksimal 20 mg. Kondisi dalam mesin dialiri udara kering dari tabung gas dengan kecepatan pengaliran tertentu. Program pengoperasian mesin berupa kecepatan pemanasan, jarak temperatur, dan pendinginan dilakukan dengan melalui pemasukan data ke komputer. Analisa dilakukan dengan menaikkan temperatur secara bertahap dan analisa berat terhadap temperatur, sehingga didapatkan kurva hasil pengujian berupa fungsi temperatur terhadap berat sampel.



**Gambar 3.8** Instrumen *Thermogravimetric Analysis* (TGA).

## 2. Pengujian Kekerasan

Pengujian ini digunakan untuk menganalisis tingkat kekerasan dari sampel biopolimer poliester menggunakan alat *Durometer Shore D* seperti pada Gambar 3.9. Dimensi spesimen dan prosedur yang dilakukan menggunakan sumber acuan standar ASTM D2240 - *Durometer Hardness*. Dimana ketebalan minimal sampel yaitu 6 mm. *Durometer* ini bekerja mengukur ketahanan material terhadap penetrasi indentor seperti jarum berpegas. Skala yang digunakan pada pengujian ini adalah dalam nilai Shore D.

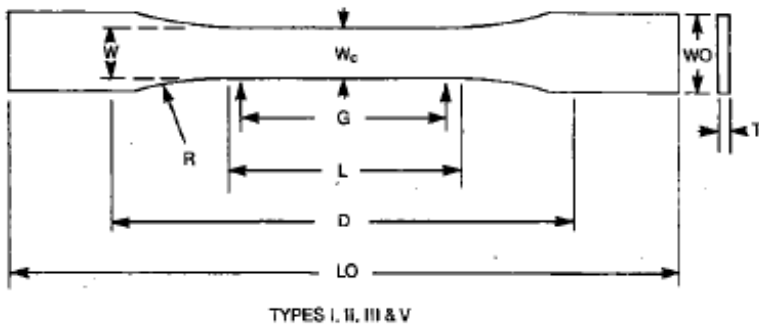


**Gambar 3.9** Alat Durometer Shore D

### 3. Uji Tarik

Uji tarik yang akan dilakukan pada praktikum ini sesuai dengan standar American Society for Testing Materials (ASTM) D638 tipe I. Uji tarik dengan spesimen polimer rigid menggunakan standar ASTM D638 untuk menganalisa perilaku polimer dengan pembebanan hingga kekuatan tarik maksimum dengan dimensi yang ditunjukkan pada Gambar 3.10 dan penjelasan kriteria dimensi setiap tipe pada Tabel 3.1



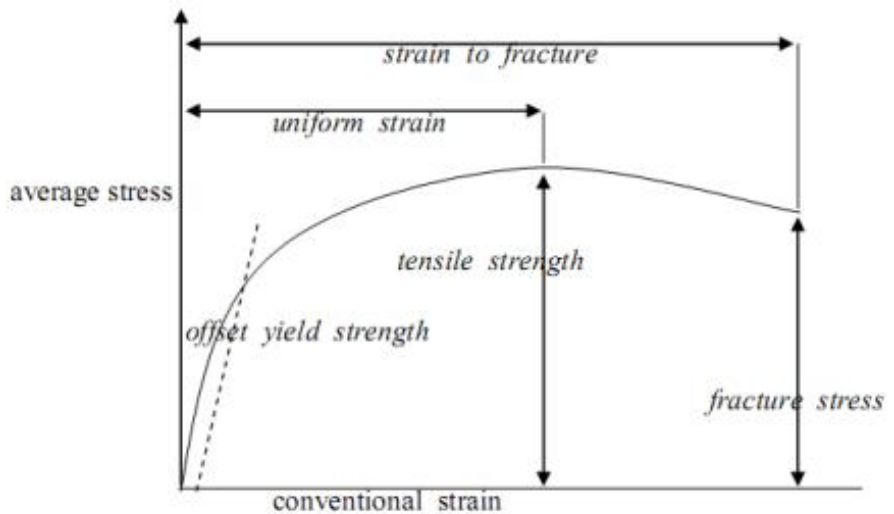


**Gambar 3.10** Dimensi Spesimen Uji Tarik (ASTM D 638)

**Tabel 3.1** Kriteria Dimensi Spesimen Uji Tarik (ASTMD 638).

Dimensi	Tipe I (mm)	Tipe II (mm)	Tipe III (mm)	Tipe V (mm)	Toleransi (mm)
W	13	6	19	3.18	$\pm 0.5$
L	57	57	57	9.53	$\pm 0.5$
WO	19	19	29	9.53	$\pm 6.4$
LO	165	183	246	63.5	Min
G	50	50	50	7.62	$\pm 0.25$
D	115	135	115	25.4	$\pm 5$
R	76	76	76	12.7	$\pm 1$
T	$\leq 7$	$\leq 7$	7 - 14	$\leq 4$	-

Hasil pengujian tarik adalah kurva antara  $\Delta F$  dan  $\Delta l$ . Kemudian akan diubah menjadi kurva engineering stress-strain, seperti Gambar 3.11



**Gambar 3.11** Kurva Tegangan Regangan (ASTM D 638)

Untuk mendapatkan kurva engineering stress-strain dari kurva antara  $\Delta F$  dan  $\Delta l$  adaah dengan persamaan :

$$\sigma = \frac{F}{A} \dots\dots\dots \text{Persamaan 3.1}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} \dots\dots\dots \text{Persamaan 3.2}$$

$\sigma$  = Engineering Stress (N/mm<sup>2</sup>)

F = Beban yang diberikan (N)

A = Luas penampang (mm<sup>2</sup>)

$\varepsilon$  = Strain (tidak bersatuan, dinyatakan dalam persentase)

$\Delta L$  = Perubahan panjang (mm)

L = Panjang setelah pembebanan (mm)

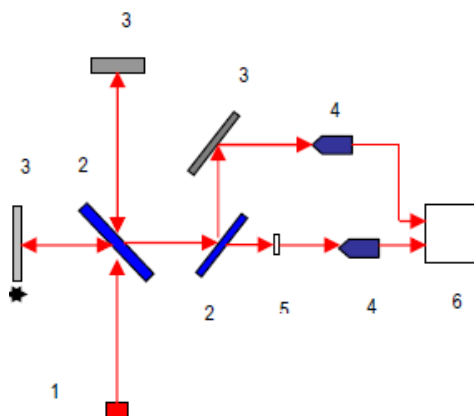
#### 4. Uji Biodegradasi

Pengujian biodegradabilitas digunakan untuk mengetahui kemampuan terdegradasi secara alami pada suatu material. Pengujian yang dilakukan dalam penelitian ini menggunakan

metoda pengomposan tanpa tambahan bakteri atau mikroorganisme. Proses pengomposan dilakukan dengan menanam spesimen uji pada area tanah selama 5 minggu dengan pengecekan massa dan volume setiap satu minggu.

### 5. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR)

FTIR merupakan instrument yang menggunakan prinsip spektroskopi. Spektroskopi adalah spektroskopi inframerah yang dilengkapi dengan transformasi fourier untuk deteksi dan analisis hasil spektrumnya (Anam. 2007). Spektroskopi inframerah berguna untuk identifikasi senyawa organik karena spektrumnya yang sangat kompleks yang terdiri dari banyak puncak-puncak (Chusnul. 2011). Spektrum inframerah dihasilkan dari pentransmisian cahaya yang melewati sampel, pengukuran intensitas cahaya dengan detektor dan dibandingkan dengan intensitas tanpa sampel sebagai fungsi panjang gelombang. Spektrum inframerah yang diperoleh kemudian diplot sebagai intensitas fungsi energi, panjang gelombang ( $\mu\text{m}$ ) atau bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ ) (Marcott (1986) ,Anam (2007)).



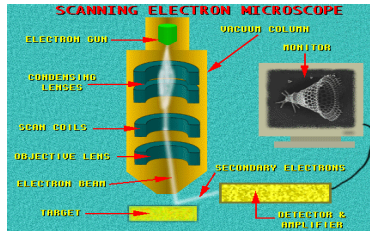
**Gambar 3.12** Skema alat spektroskopi FTIR (Anam dkk, 2007)

Gambar 3.12 menunjukkan skema alat spektroskopi, angka 1 menunjukkan sumber inframerah yang ditembakkan ke pembagi berkas (beam splitter), lalu inframerah diteruskan ke sampel uji (5), setelah melewati benda uji kemudian melewati sensor inframerah, dan menghasilkan gambar akhir (Anam dkk, 2007).

Pengujian FTIR dilakukan untuk mengetahui informasi terkait ikatan kimia yang ada. Ikatan kimia tersebut diindikasikan dengan puncak-puncak yang berbeda. Spesimen yang digunakan untuk pengujian FTIR berupa cuplikan kecil dari material yang dibuat. Mesin uji FTIR yang digunakan adalah Nicolet IS10. Sampel diletakkan *sample holder*, kemudian *detector* didekatkan pada sampel. Pastikan sampel uji memiliki permukaan yang rata dan ketebalan yang sama.

#### 6. Uji Morfologi *Scanning Electron Microscope* (SEM)

Metoda SEM digunakan untuk mengetahui morfologi dari suatu material berdasarkan standar ASTM E986. SEM sangat cocok digunakan dalam situasi yang membutuhkan pengamatan permukaan kasar dengan pembesaran berkisar antara 20 kali sampai 500.000 kali. SEM terdiri dari sebuah senapan elektron yang memproduksi berkas elektron pada tegangan dipercepat sebesar 2 – 30 kV. Berkas elektron tersebut dilewatkan pada beberapa lensa elektromagnetik untuk menghasilkan gambar berukuran  $< \sim 10\text{nm}$  pada sampel yang ditampilkan dalam bentuk film fotografi atau ke dalam tabung layar. [Trewin, 1988]. Diagram skematik dan cara kerja SEM ditunjukkan oleh Gambar 3.13.



**Gambar 3.13** Diagram skematik cara kerja SEM (Trewin, 1988)

Cara kerja SEM adalah dengan menembakkan elektron dari *electron gun* lalu melewati *condensing lenses* dan pancaran elektron akan diperkuat dengan sebuah kumparan, setelah itu elektron akan difokuskan ke sampel oleh lensa objektif yang ada dibagian bawah. Pantulan elektron yang mengenai permukaan sampel akan ditangkap oleh *backscattered electron detector* dan *secondary electron detector* yang kemudian diterjemahkan dalam bentuk gambar pada display..

Sewaktu berkas elektron menumbuk permukaan sampel sejumlah elektron direfleksikan sebagai *backscattered electron* (BSE) dan yang lain membebaskan energi rendah *secondary electron* (SE). Elektron – elektron BSE dan SE yang direfleksikan dan dipancarkan sampel dikumpulkan oleh sebuah *scintillator* yang memancarkan sebuah pulsa cahaya pada elektron yang datang. Cahaya yang dipancarkan kemudian diubah menjadi sinyal listrik dan diperbesar oleh *photomultiplier*. Setelah melalui proses pembesaran sinyal tersebut dikirim ke bagian *grid* tabung sinar katoda. *Scintillator* biasanya memiliki potensial positif sebesar 5 – 10 kV untuk mempercepat energi rendah yang dipancarkan elektron agar cukup untuk mengemisikan cahaya tampak ketika menumbuk *scintillator* (Nuha Desi, 2008).

Mesin SEM yang digunakan adalah Inspect S50. Sampel yang digunakan dilengketkan pada *holder* dengan menggunakan selotip karbon *double tape*. Kemudian dimasukkan ke dalam alat pelapis *autofine-coater* JFC-1100

untuk melapisi sampel dengan lapisan tipis Au-Pd (80:20) ditunjukkan oleh Gambar 3.14. Lalu, sampel dimasukkan dalam *specimen chamber* pada alat SEM. Perbesaran yang digunakan adalah 100 – 3000 kali.



**Gambar 3.14.** Proses pelapisan sampel menggunakan *autofine-coater JFC-1100*

### 3.7 Rancangan Penelitian

Untuk memperoleh data yang sistematis, maka dari penelitian ini akan dibuat rancangan penelitian dan rancangan jadwal penelitian seperti pada Tabel 3.2

**Tabel 3. 2** Rancangan Penelitian

Kode Sampel	Jenis campuran	Material (%Massa)		
		Polie ster	Mekpo	Campuran
A		96	4	0
B	Minyak Jarak 2%	94	4	2
C	Minyak Jarak 4%	92	4	4

D	Minyak Jarak 6%	90	4	6
E	Minyak Jarak 8%	82	4	8

*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*



## **BAB IV**

### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

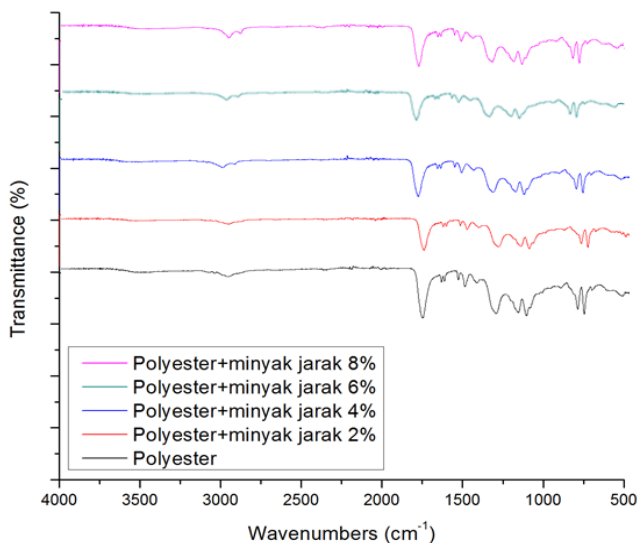
Penelitian ini merupakan rekayasa polimer poliester berbasis bio dengan campuran material berbahan dasar minyak tumbuhan. Minyak tumbuhan yang digunakan sebagai campuran, yaitu minyak jarak. Penelitian ini dilakukan dengan mencampurkan poliester resin dan Minyak jarak. Dengan beberapa variasi pencampuran dan menghasilkan campuran berupa biopolimer yaitu, poliester/minyak jarak (98/2), poliester/minyak jarak (96/4), poliester/minyak jarak (94/6), poliester/minyak jarak (92/8), biopolimer yang dihasilkan kemudian dilakukan analisa untuk diketahui sifat mekaniknya.

#### **4.1 Efek Minyak Tumbuhan terhadap Struktur Ikatan Poliester dengan Analisa FTIR.**

Analisa FTIR bertujuan untuk mengamati gugus fungsi dan ikatan kimia yang terbentuk dari biopolimer Poliester. Analisa FTIR dilakukan terhadap masing-masing spesimen biopolimer Poliester dengan mengamati gugus fungsi serta ikatan kimia yang muncul.

Gambar 4.1 menunjukkan daerah puncak serapan sinar inframerah dari biopolimer poliester. Daerah serapan sinar inframerah dengan garis spektrum berwarna hitam merupakan daerah serapan material polimer poliester murni. Pada puncak serapan  $3503.41\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan ikatan O-H yang mengalami peregangan yang merupakan gugus fungsi Alkohol. Kemudian terdapat ikatan C-H yang mengalami peregangan pada puncak serapan  $2939.21\text{ cm}^{-1}$ ,  $2160.50\text{ cm}^{-1}$ ,  $2049.71\text{ cm}^{-1}$ ,  $1975.84\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya ikatan alkane. Pada puncak serapan  $1716.22\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan ikatan C=O mengalami regangan. Kemudian terdapat ikatan C=O yang bergetar pada puncak serapan  $1599.27\text{ cm}^{-1}$  dan  $1580.02\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan asam amino. Pada puncak serapan  $1492.82\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan ikatan C-

H yang mengalami deformasi yang merupakan gugus fungsi alkane ( $\text{CH}_3$ ). Pada puncak serapan  $1451.73 \text{ cm}^{-1}$  terdapat ikatan O-H yang mengalami deformasi yang menunjukkan adanya gugus fungsi alkohol. Kemudian terjadi peregangan ikatan C-O pada puncak serapan  $1378.29 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1254.35 \text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan gugus fungsi dari cincin aromatic atau *aromatic homocyclic*. Pada puncak serapan  $1115.78 \text{ cm}^{-1}$  ikatan C-OH mengalami deformasi yang merupakan gugus fungsi alkohol kedua. Pada puncak  $1064.204 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan ikatan C-OH yang mengalami deformasi yang menunjukkan adanya Alkohol utama.



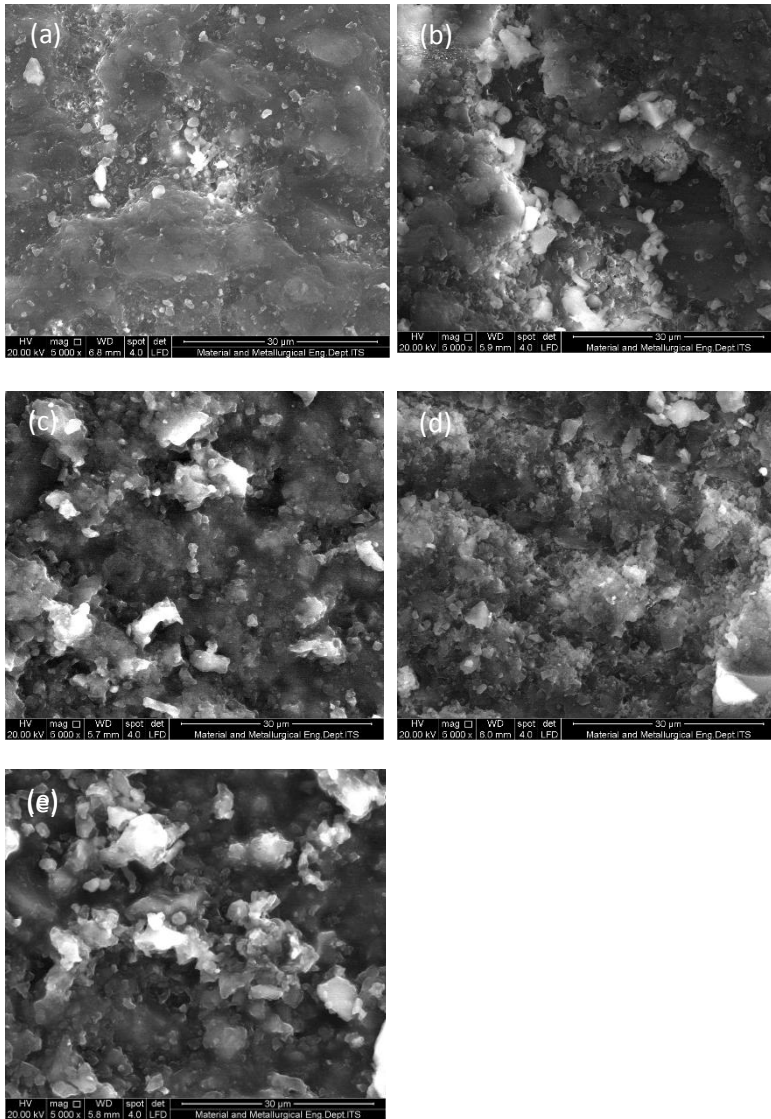
**Gambar 4.1** Spektrum FTIR biopolimer poliester.

Gambar 4.1 menunjukkan tidak adanya daerah puncak serapan yang muncul pada biopolimer poliester pada daerah puncak serapan  $2940 \text{ cm}^{-1} - 1700 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan karakteristik ekstim

ditunjukkan daerah puncak kelompok minyak jarak, gugus hidroksil pada rantai asam lemak  $3515.06\text{ cm}^{-1}$ , metil pada kelompok  $2961.31\text{ cm}^{-1}$ , kelompok ony carbonyl  $1719.03\text{ cm}^{-1}$  (Chengguo Liu, 2014) dan adanya daerah puncak serapan  $1075\text{ cm}^{-1} - 770\text{ cm}^{-1}$ . Daerah serapan  $1075\text{ cm}^{-1} - 770\text{ cm}^{-1}$  merupakan daerah serapan ikatan C-H *defleksi* dengan gugus fungsi cincin benzena dengan 2 atom H bersebelahan. Hal ini membuktikan bahwa biopolimer poliester membentuk ikatan baru dengan poliester murni berupa cincin benzena dengan 2 atom bersebelahan.

#### 4.2 Analisa Morfologi Biopolimer Poliester.

Analisa morfologi bertujuan untuk mengamati ikatan antara pengisi biopolimer material terhadap matriks poliester dan keseragaman ikatan antara poliester dan pengisi biopolimer secara mikro. Analisa morfologi dilakukan menggunakan instrumen *Scanning Electron Microscope* (SEM) pada daerah penampang melintang (*cross section*) biopolimer poliester. Mikrograf dari hasil pengujian dapat diamati pada Gambar 4.2 merupakan morfologi *cross section* poliester murni. Permukaan terlihat halus dan tidak tampak adanya morfologi lain pada mikrograf *neat* poliester. (b) menunjukkan morfologi *cross sectional are* dari biopolymer poliester minyak jarak 2%. Terlihat pengaruh ikatan trigliserida terhadap poliester yang terlihat rigid dan bertekstur kasar. (c) (d) (e) menunjukkan morfologi *cross sectional are* dari biopolymer poliester minyak jarak 4% 6% dan 8%. Terlihat semakin bertekstur kasar dengan semakin bertambahnya ikatan trigliserida pada poliester.



**Gambar 4.2** Mikrograf SEM Biopolimer Poliester perbesaran

5000x (a) Poliester murni (b) Poliester/minyak jarak 2%  
(c) Poliester/minyak jarak 4% (d) Poliester/minyak jarak 6%  
(e) Poliester/minyak jarak 8%

Gambar (b) (c) (d) dan (e) menunjukkan pengaruh minyak tanaman yang memiliki sifat mudah menggumpal dan berikatan dengan senyawa organik lainnya (Abdul R, 2016).

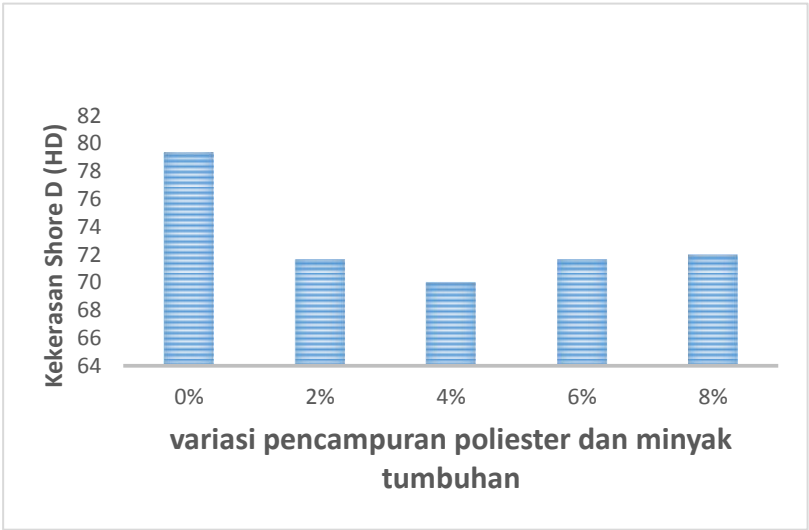
#### **4.3 Efek Minyak Tumbuhan terhadap Sifat Kekerasan Poliester.**

Pengujian kekerasan material biopolimer Poliester dilakukan dengan menggunakan alat durometer shore D dengan standard pengujian ASTM D2240 dengan indentor baja berbentuk tabung silinder. Pengujian dilakukan pada 3 titik indentasi pada setiap spesimen, kemudian diambil nilai rata – rata dari hasil indentasi tersebut. Pengujian kekerasan dilakukan untuk mengetahui pengaruh pengisi biopolimer material terhadap sifat kekerasan poliester

Hasil pengujian kekerasan biopolimer poliester ditunjukan pada Gambar 4.3 Material poliester murni yang ditunjukan memiliki rata-rata nilai kekerasan sebesar 79,33 HD. Kemudian, biopolimer poliester berpengisi minyak tumbuhan 2% memiliki rata-rata nilai kekerasan sebesar 71,16 HD. Biopolymer poliester berpengisi minyak tumbuhan 4% memiliki rata-rata nilai kekerasan sebesar 70 HD. Kemudian biopolimer poliester berpengisi minyak tumbuhan 6% memiliki rata-rata nilai kekerasan sebesar 71,66 HD. biopolimer poliester berpengisi minyak tumbuhan 8% yang memiliki rata-rata nilai kekerasan sebesar 72 HD.

Berdasarkan pengujian kekerasan yang telah dilakukan, material biopolimer poliester dengan minyak tumbuhan (minyak jarak) 2%,4%,6%,8% memiliki pengaruh turunya nilai kekerasan dari

poliester. Sifat kekerasan plimer blend poliester tertinggi yaitu poliester murni dengan nilai kekerasan 79,33 HD.



**Gambar 4.3** Pengaruh penambahan minyak tumbuhan (minyak jarak) sifat kekerasan poliester

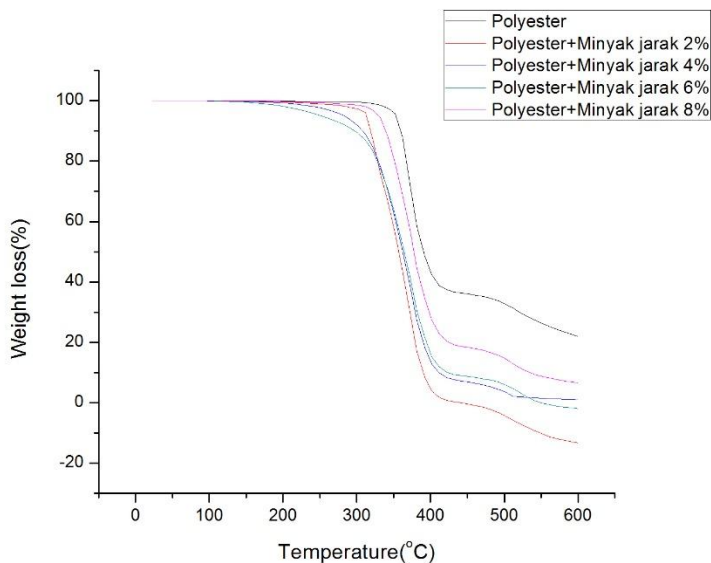
**4.4 Efek minyak Tumbuhan terhadap Kestabilan Termal Poliester**

Stabilitas termal diketahui melalui perhitungan degradasi massa terhadap kenaikan temperatur menggunakan instrumen *Thermogravimetric Analysis* (TGA). Hasil dari TGA dapat digunakan untuk menyatakan batas temperatur kerja dari material sebelum mengalami degradasi. Temperatur pemanasan yang digunakan 25°C – 600 °C dengan laju pemanasan 10° C/menit. Untuk tujuan komparasi, kurva dari *neat* poliester dimasukan kedalam diagram. Karakteristik dari parameter temperatur dipilih

pada temperatur *onset*, dimana terjadi inisiasi pengurangan massa dan temperatur maksimum degradasi ( $T_{\max}$ ) yang merupakan temperatur tertinggi dari pengurangan massa ( G.Silverajah, 2012).

Gambar 4.4 menunjukkan kurva *thermogravimetric analysis* (TGA) dari variasi komposisi biopolimer poliester. Kurva *thermogravimetric analysis* (TGA) dari variasi komposisi biopolimer poliester menunjukkan penurunan presentase massa terhadap kenaikan temperatur.  $T_5$  didapatkan dari penurunan presentase massa tepat saat massa dari biopolimer poliester berkurang 5% atau bersisa 95%.  $T_5$  menunjukkan awal terjadinya dekomposisi suatu material polimer.

Gambar 4.4 menunjukkan titik  $T_5$  dari variasi komposisi biopolimer Poliester. Poliester murni mengalami penurunan massa 5% atau titik  $T_5$  pada temperatur 352 °C. Biopolimer poliester minyak jarak 2% mengalami penurunan massa 5% atau titik  $T_5$  pada temperatur 312 °C. Biopolimer poliester minyak jarak 4% mengalami penurunan massa 5% atau  $T_5$  pada temperatur 282 °C. Biopolimer poliester minyak jarak 6% mengalami penurunan massa 5% atau  $T_5$  pada temperatur 242 °C. Biopolimer poliester minyak jarak 4% mengalami penurunan massa 5% atau  $T_5$  pada temperatur 332 °C.

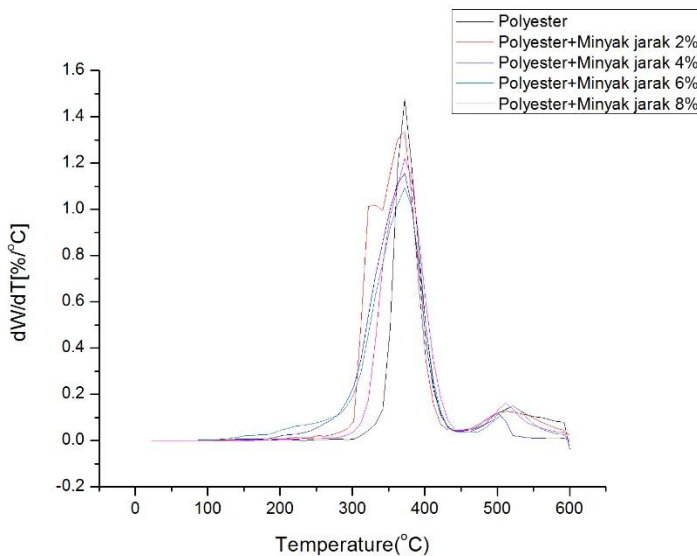


**Gambar 4.4** Kurva *Thermogravimetric Analysis* (TGA) dari Variasi Komposisi Biopolimer poliester.

Gambar 4.5 menunjukkan kurva *Derivative Thermo - gravimetric* (DTG) dari variasi komposisi biopolimer poliester. Kurva *Derivative Thermo - gravimetric* (DTG) dari variasi komposisi biopolimer poliester menunjukkan penurunan presentase massa per temperatur terhadap kenaikan temperatur. Temperatur akhir terjadinya dekomposisi polimer ditunjukan oleh temperatur maksimum penurunan presentase massa per temperatur terhadap kenaikan temperatur yang disebut  $T_{maks}$ .

Gambar 4.5 menunjukkan poliester murni mengalami  $T_{maks}$  pada temperatur 372 °C. biopolymer poliester minyak jarak 2% mengalami  $T_{maks}$  pada temperatur 372 °C. biopolymer poliester minyak jarak 4% mengalami  $T_{maks}$  pada temperatur 372 °C. biopolymer poliester minyak jarak 6% mengalami  $T_{maks}$  pada temperatur 372 °C. biopolymer poliester minyak jarak 8% mengalami  $T_{maks}$  pada temperatur 372 °C.





**Gambar 4.5** Kurva *Derivative Thermogravimetric* (DTG) dari Variasi Komposisi biopolimer poliester.

**Tabel 4.1** Pengaruh Pengisi Biopolimer terhadap Temperatur Dekomposisi  $T_5$  dan  $T_{maks}$  dari Polimer poliester

Material	$T_5$ (°C)	$T_{maks}$ (°C)
Poliester	352	372
Poliester+minyak jarak 2%	312	372
Poliester+minyak jarak 4%	282	372
Poliester+minyak jarak 6%	242	372
Poliester+minyak jarak 8%	332	372

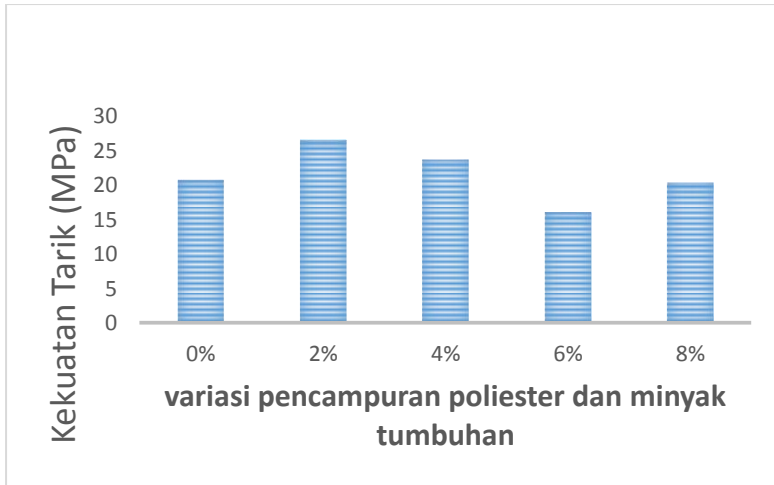
Tabel 4.1 menunjukkan variasi  $T_5$  dan  $T_{maks}$  dari variasi komposisi biopolimer poliester. Variasi komposisi minyak jarak 2% 4% 6% dan 8% mengurangi kesetabilan temperatur dari biopolimer poliester.

Tahap pertama terjadinya dekomposisi terjadi pada temperatur berkisar 140-390°C yang merupakan fenomena penguapan dan dekomposisi dari senyawa yang tidak berikatan. Kemudian tahap kedua dekomposisi terjadi pada temperatur 320-450°C dengan degradasi yang cepat dan merupakan fenomena degradasi dari struktur *crosslink* polimer. Kemudian diatas temperature 450°C merupakan tahap terakhir dekomposisi atau dapat disebut juga degradasi material residu (Chengguo Liu et al, 2014)

#### **4.5 Efek Minyak Tumbuhan terhadap Sifat Kekuatan Tarik Maksimum Terhadap Poliester**

Pengujian kekuatan tarik dilakukan untuk mengetahui pengaruh minyak tumbuhan (minyak jarak) terhadap sifat kekuatan tarik Poliester. Pengujian kekuatan Tarik biopolimer Poliester dilakukan menggunakan mesin uji tarik dengan standard pengujian ASTM D 638 tipe I. Dimensi sampel yang diujikan memiliki ketebalan rata- rata 6 mm, lebar rata-rata *gage area* 13 mm, dan panjang total sampel rata-rata 165 mm. Pengujian dilakukan terhadap 5 sampel setiap variabel dengan mencari rata-rata nilai kekuatan tarik maksimum sebagai nilai kekuatan tarik sebuah variabel (F.C Campbell, 2010). Hasil pengujian kekuatan tarik ditunjukkan pada Gambar 4.6 Berdasarkan pengujian yang telah dilakukan, *neat* poliester murni memiliki nilai kekuatan tarik sebesar 20,74 Mpa. Kemudian biopolimer berpengisi Minyak tumbuhan (minyak jarak) 2% memiliki nilai kekuatan tarik sebesar 26,52 Mpa. Biopolimer berpengisi Minyak tumbuhan (minyak jarak) 4% memiliki nilai kekuatan tarik sebesar 23,63 Mpa. Kemudian biopolimer berpengisi Minyak tumbuhan (minyak jarak) 6% memiliki nilai kekuatan tarik sebesar 16,03 Mpa. Biopolymer berpengisi Minyak tumbuhan (minyak jarak) 8% memiliki nilai kekuatan tarik sebesar 20,30 Mpa Berdasarkan pengujian yang telah dilakukan, biopolymer material dengan

pengisi minyak jarak memiliki kemampuan untuk meningkatkan sifat kekuatan tarik Poliester, akan tetapi untuk aplikasinya di bidang otomotif khususnya bumper mobil nilai kekuatan tarik masih jauh dibawah standar yaitu 110 Mpa (Praveen Kumar.A, Sameer Belagali, Bhaskar. 2014).



**Gambar 4.6** Efek minyak tumbuhan terhadap Sifat Kekuatan Tarik poliester

Minyak jarak secara alami mengandung gugus hidroksil pada struktur kimianya dan dapat dengan mudah berikatan. Sekitar 90% komposisi minyak jarak adalah asam risinoleat dengan satu gugus hidroksil pada setiap karbon ke-12 dan ikatan rangkap antara karbon ke-9 dan ke-10 (Luong N.D et al, 2016).

Wood et al telah meneliti secara berkala mengenai sintesis *biobased* polimer menggunakan minyak tanaman termodifikasi. Sintesis termoset resin dengan metode *free radical polymerization* atau kopolimerisasi dengan reagen seperti *styrene*. Sifat mekanik yang dihasilkan mampu menyaingi termoset poliester dan vinil

ester. Minyak tanaman teroksidasi telah secara luas dimanfaatkan pada pelapisan permukaan, perekat tinta, dan komposisi mayor dari beberapa resin (Kutz Myer, 2017).

## **BAB V**

### **KESIMPULAN**

#### **5.1 Kesimpulan**

Penelitian biopolymer poliester dengan variasi pengisi minyak jarak 2% 4% 6% dan 8% didapatkan kesimpulan :

1. Kekerasan polimer poliester menurun dari kekerasan poliester murni sebesar 79,33 HD menjadi 71,16 HD 70 HD, 71,66 HD dan 72 HD dengan variasi pengisi biopolymer minyak jarak 2% 4% 6% dan 8%.
2. Kekuatan tarik polimer poliester meningkat dari poliester murni nilai kekuatan tarik sebesar 20,74 Mpa menjadi 26,52 Mpa, 23,63 Mpa, dengan variasi pengisi biopolymer minyak jarak 2% 4%, tetapi menurun pada pencampuran minyak jarak 6% dan 8% dengan kekuatan tarik 16,03 Mpa dan 20,30 Mpa.
3. Stabilitas temperature polimer poliester menurun dengan variasi pengisi dengan variasi pengisi biopolymer minyak jarak 2% 4% 6% dan 8%.

Berdasarkan kesimpulan yang telah diperoleh, biopolymer poliester memiliki sifat mekanik yang baik dan ramah lingkungan, sehingga dapat digunakan sebagai kandidat pengganti polimer poliester dengan nilai tambah harganya yang lebih terjangkau.

#### **5.2 Saran**

Penelitian biopolymer poliester dengan variasi pengisi sumber daya alam terbarukan memiliki saran untuk penelitian berikutnya :

1. Menambahkan presentase massa sebagai variabel penelitian.

2. Memfokuskan penelitian pada biopolimer poliester dengan minyak jarak diatas 8%.

## DAFTAR PUSTAKA

- Autar K.Kaw. 2006. **Mechanic of Composite Materials Second Edition**. London : Taylor & Francis Group.
- BeMiller, James. 2009. **Starch Chemistry and Technology**. USA : Academic Press.
- Charles dan E.Carraher Jr. 2003. **Polymer Chemistry**. New York : Marcel Dekker,Inc.
- F.C Campbell. 2010. **Structural Composite Material**. USA : ASM International.
- Frank D.Gunstone. 2002. **Vegetables Oils in Food Technology Composition, Properties, and Uses**. United Kingdom : Blackwell Publishing.
- George Odian. 2004. **Principles of Polymerization**. New York : John Wiley & Sons.
- Goodman, S.H. 1998. **Handbook of Thermoplastic**. USA : Noyes Publications.
- Kutz Myer. 2017. **Applied Plastic Engineering Handbook**. United States : William Andrew & Elsevier Inc.
- L.H Sperling. 2006. **Introduction to Physical Polymer Science**. New York : John Wiley & Sons.
- Liu Chengguo, Li Jun, Lei Wen, dan Zhou Yonghong. 2014. **Development of Biobased Unsaturated Polyester Resin Containing Highly Functionalized Castor Oil**. Elsevier, Industrial Crops and Products 52 (2014) 329 – 337.
- Luong,N.D, Le Hoanh Sins, Malin Minna, Weisser Jorgen, Walter Torsten, Schnabelrauch Matthias, Seppala Jukka. 2016. **Synthesis and Characterization of Castor Oil Segmented Thermoplastic Polyurethane with Controlled Mechanical Properties**. Science Direct, European Polymer Journal, S0014-3057(16)30491-8.
- Malcomn P, Stevens. 1999. **Polymer Chemistry an Introduction**. England : Oxford University Press.
- Marlina, N. M. Surdia, C. L. Radiman& S. Achmad. 2004. **Pengaruh Konsentrasi Oksidator pada Proses**

- Hidroksilasi Minyak Jarak (Castor Oil) Dengan atau Tanpa Proteksi Gugus Hidroksi.** PROC. ITB Sains & Tek. Vol. 36 A, No. 1, 2004, 33-43.
- Mistry, B.D. 2009. **A Handbook of Spectroscopic Data Chemistry.** India : Oxford Book Company.
- Peters, S.T. 1998. **Handbooks of Composites.** London : Chapman & Hall.
- Praveen Kumar.A, Sameer Belagali, Bhaskar. 2014. **Comparative Study of Automotive Bumper with Different Materials for Passenger and Pedestrian Safety.** India : iosrjournals
- Rohman Abdul. 2016. **Lipid : Sifat Fisika-Kimia dan Analisisnya.** Yogyakarta : Pustaka Belajar.
- Silverajah V.S.G, Nor Azowa Ibrahim, Norhazlin Zainuddin, Wan Md Zin Wan Yunus, and Hazimah Abu Hassan. 2012. **Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Poly(lactic acid)/Epoxidized Palm Olein Blend.** Journal Molecules, 17, 11729-11747.
- Smith, P.S. 1982. **Starch Derivatives and Their Uses in Foods.** Westport Connecticut : AVI Publishing Co.
- Stevens, M.P. (2001). **Kimia Polimer.** Jakarta : PT. Pradnya Paramita.
- Swinkels, 1985. **Source of Starch, Its Chemistry and Physics.** Di dalam : G.M.A.V. Beynum dan J.A Roels (eds.). **Starch Conversion Technology.** New York : Marcel Dekker, Inc.,
- Weiss, E.A. 1983. **Oilseed Crops.** USA : Wiley-Blackwell.
- Winarno, F. G. 1992. **Kimia Pangan dan Gizi.** Jakarta : Gramedia Press.



## BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Moch. Khabibi Al Bisthomi, lahir di Blitar pada tanggal 13 September 1991 dari ayah bernama H. Masruchin dan ibu bernama Nikmatunisak. Penulis adalah putra pertama dari 2 bersaudara dan telah menempuh pendidikan formal di SD Negeri Jatitengah 02, Selopuro, Blitar, lalu SMP Negeri 1 Wlingi, lalu SMA Darul Ulum 2 unggulan BPPT RSBI Jombang. Penulis melanjutkan pendidikan di Institut Teknologi

Sepuluh Nopember Jurusan Teknik Material dan Metalurgi melalui Jalur Mandiri 2010. Semasa kuliah, penulis aktif dalam berbagai kegiatan kemahasiswaan dan kepanitiaan di kampus antara lain sebagai staf Pengembangan Sumber Daya Mahasiswa (PSDM) di biro kaderisasi HMMT FTI ITS pada tahun kedua perkuliahan, dan dilanjutkan *Steering Committee* (SC) Kaderisasi HMMT FTI ITS periode 2012/2013, serta aktif dalam organisasi diluar jurusan dibidang Pencinta Lingkungan Hidup. Penulis juga memiliki pengalaman kerja praktek di Badan Tenaga Nuklir Nasional, Yogyakarta. Penulis mengambil topik mengenai material inovatif (Polymer) untuk tugas akhir di Departemen Teknik Material FTI-ITS.

*(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)*